



PCT/FR 2004 / 050151

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

**COPIE OFFICIELLE**

REC'D 09 JUL 2004

WIPO

PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 JUIN 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY BEST AVAILABLE COPY



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ  
Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa  
N° 55 -1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Réservé à  
L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

REMISE DES PIÈCES

DATE **14 AVRIL 2003**

LIEU **38 INPI GRENOBLE**

N° D'ENREGISTREMENT **0304676**

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE **14 AVR. 2003**  
PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier

(facultatif) **B5957**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA  
CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

**Cabinet Michel de Beaumont  
1 rue Champollion  
38000 GRENOBLE**

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de Brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

*Demande de brevet initiale  
ou demande de certificat d'utilité initiale*

N°  
N°

Date / /  
Date / /

Transformation d'une demande de

brevet européen

*Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date / /

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

**MATÉRIAU SEMICONDUCTEUR OBTENU PAR FRITTAGE**

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ  
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE  
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE  
DEMANDE ANTÉRIEURE  
FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date / /

N°

Pays ou organisation

Date / /

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé "Suite"

☐ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé "Suite"

5 DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

ADRESSE

Rue

**3, Rue Michel Ange**

Code postal et ville

**75794**

**PARIS CEDEX 16**

Pays

**FRANCE**

Nationalité

**Française**

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

Réservé à  
L'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE **14 AVRIL 2003**

LIEU **38 INPI GRENOBLE**

N° D'ENREGISTREMENT **0304676**

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier :

(facultatif) B5957

**6 MANDATAIRE**

Nom

Prénom

Cabinet ou Société

Cabinet Michel de Beaumont

N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

ADRESSE

Rue

1 Rue Champollion

Code postal et ville

38000

GRENOBLE

N° de téléphone (facultatif)

04.76.51.84.51

N° de télécopie (facultatif)

04.76.44.62.54

Adresse électronique (facultatif)

cab.beaumont@wanadoo.fr

**7 INVENTEUR (S)**

Les inventeurs sont les demandeurs

☐ Oui

☒ Non

Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur (s) séparée

**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat

☒ X

ou établissement différé

☐

Paiement échelonné de la redevance

Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques

☐ Oui

☒ Non

**9 RÉDUCTION DU TAUX DES  
REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)

☐ Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :

Si vous avez utilisé l'imprimé "Suite", indiquez  
le nombre de pages jointes

**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

Michel de Beaumont  
Mandataire n° 92-1016

VISA DE LA PREFECTURE  
OU DE L'INPI

D.R./GR.

### MATÉRIAU SEMICONDUCTEUR OBTENU PAR FRITTAGE

La présente invention concerne le domaine des semi-conducteurs, et en particulier, mais non exclusivement, les matériaux semiconducteurs utilisables pour réaliser des cellules photovoltaïques, nommées aussi photopiles.

5 La figure 1 représente une cellule photovoltaïque classique 1. La cellule photovoltaïque 1 comprend un matériau semiconducteur plan 3. Le matériau 3, en général en silicium polycristallin, comprend trois zones de dopage différent. Une zone centrale épaisse 3a est faiblement dopée de type P. Une zone supérieure 3b est dopée de type N, et éventuellement surdopée en surface. Une zone inférieure 3c est fortement dopée de type P ( $P^+$ ). Au-dessus de la zone 3b, destinée à être exposée à la lumière, se trouve un peigne conducteur 5. Une couche d'aluminium 6 recouvre la face inférieure de la cellule. Le  
10 peigne 5 et la couche 6 sont tous deux destinés à transmettre le courant photovoltaïque et sont reliés aux bornes + et - non représentées de la cellule. Sur la zone 3b et le peigne 5, se trouve de préférence une couche anti-reflet non représentée, pour limiter la réflexion des rayons lumineux à la surface de la  
15 photopile.  
20

Le matériau 3 provient de façon classique d'un barreau de silicium polycristallin obtenu par étirement à partir d'un

bain de silicium fondu. Le barreau est scié pour obtenir des plaquettes qui sont ensuite dopées pour obtenir le matériau 3. Ce procédé de fabrication, proche du procédé de fabrication de plaquettes de silicium monocristallin, est coûteux et limite les dimensions possibles des plaquettes.

L'inventeur a présenté lors d'une conférence à Munich (17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich 21-26 Octobre 2001) un procédé de fabrication de plaquettes de silicium polycristallin par frittage de poudres de silicium. Dans ce procédé, des poudres de silicium de 5  $\mu\text{m}$  ou de 20  $\mu\text{m}$  sont placées entre les plateaux d'une presse. L'ensemble est comprimé avec une pression P comprise entre 70 MPa (700 bars) et 900 MPa (9000 bars). Ensuite, la couche compactée est introduite dans un four de frittage, où elle est chauffée à une température T comprise entre 950°C et 1050°C. Le frittage, qui permet la croissance de ponts entre les grains et une rigidification du matériau, a été réalisé aux températures indiquées pendant une durée de deux à huit heures, sous une basse pression d'argon (100 Pa).

Les matériaux obtenus sont assez solides mécaniquement pour pouvoir être manipulés. Cependant, leur porosité est élevée, supérieure à 15%. Le produit mobilité-durée de vie des porteurs minoritaires est faible, de l'ordre de  $10^{-7}\text{cm}^2\text{V}^{-1}$  ( $10^{-11}\text{m}^2\text{V}^{-1}$  dans le système international). Les matériaux obtenus sont inutilisables dans le domaine photovoltaïque. Par exemple, du fait de la porosité élevée, il est impossible de doper une zone particulière du matériau, les dopants migrant par les canaux de porosité et se répandant partout au sein du matériau. Quant au produit mobilité-durée de vie des porteurs minoritaires, il faut des valeurs au moins mille fois supérieures pour que le matériau puisse être utilisé dans une photopile. En outre, la surface des matériaux obtenus est rugueuse. Un tel état de surface empêche la prévision de jonctions de surface, nécessairement mauvaises, en particulier à cause de courants de fuite importants.

Un objet de la présente invention est de réaliser un matériau semiconducteur ou un composant par frittage de poudres semiconductrices utilisable dans le domaine photovoltaïque.

5 Un autre objet de la présente invention est de réaliser un matériau semiconducteur par frittage de poudres semiconductrices tel que sa porosité soit inférieure à 10%.

Un autre objet de la présente invention est de réaliser un matériau semiconducteur par frittage de poudres semiconductrices présentant une faible rugosité.

10 Pour atteindre ces objets, la présente invention prévoit un procédé de formation d'un matériau semiconducteur à partir de poudres. Le procédé comprend une étape de compression desdites poudres à une température supérieure à 900°C, et à une température et une pression telles que la porosité du matériau  
15 soit inférieure à 10%.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, les poudres comprennent des poudres de granulométrie inférieure à un micromètre.

20 Selon un mode de réalisation de la présente invention, les poudres comprennent des poudres d'un ou de plusieurs éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleïev et/ou de leurs alliages.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, une étape de dopage a lieu au cours de l'étape de compression à  
25 chaud.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'étape de compression à chaud est précédée d'une étape consistant à placer des poudres sur un plateau, la nature des poudres étant différente selon leur emplacement.

30 Selon un mode de réalisation de la présente invention, lors de l'étape de compression à chaud, lesdites poudres sont pressées entre des plateaux dont la surface est propre à texturer la surface du matériau.

La présente invention prévoit aussi un matériau semiconducteur obtenu par frittage de poudres. La porosité du matériau est inférieure à 10%.

5 Selon un mode de réalisation de la présente invention, le matériau comporte au moins deux zones distinctes formées de constituants distincts appartenant au groupe constitué par les éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleiev et/ou leurs alliages.

10 Selon un mode de réalisation de la présente invention, lesdites zones sont superposées.

La présente invention prévoit aussi une structure semiconductrice ou une cellule photovoltaïque comportant un matériau selon la présente invention, ou fabriquée par un procédé comprenant le procédé selon la présente invention.

15 Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers faite à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

20 la figure 1 représente une cellule photovoltaïque classique ;

la figure 2 illustre le procédé selon la présente invention ;

25 la figure 3 représente un matériau selon la présente invention ;

la figure 4 représente une structure selon la présente invention ;

les figures 5a et 5b illustrent des variantes de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention ;

30 les figures 6, 7, 8A à 8C illustrent des façons de doper un matériau selon la présente invention ; et

les figures 9, 10 et 11 représentent des matériaux selon la présente invention.

35 L'homme de l'art a un a priori défavorable concernant les possibilités offertes par le frittage du silicium. A la vue

des résultats présentés ci-dessus, le sentiment général a été qu'il est inutile de poursuivre les recherches dans cette voie, car devant nécessairement mener à un échec. L'a priori concernant le frittage du silicium date depuis longtemps, comme on  
5 peut le voir dans la publication de C. Greskovich et J.H. Rosolowski, Journal of American Society, 59, page 336, 1976.

Malgré cet a priori, l'inventeur a continué ses recherches pour obtenir par frittage un matériau utilisable dans le domaine photovoltaïque. Il a multiplié les essais en  
10 modifiant les conditions de température, de pression et de durée de traitement thermique du procédé exposé ci-dessus. En particulier, il a étudié les effets de températures plus élevées et de durées de traitement thermique plus longues. Les essais ont tous conduits à un échec. Notamment, le taux de porosité des  
15 matériaux obtenus est toujours resté supérieur à 15%.

Alors, l'inventeur a cherché un autre procédé permettant d'atteindre les objectifs souhaités. Après environ deux ans d'essais répétés, l'inventeur a réussi à mettre au point le  
procédé selon la présente invention, qui donne toute satisfaction.  
20

La figure 2 illustre le procédé selon la présente invention.

Sur un plateau inférieur 10 est placé un lit de poudres semiconductrices 15, par exemple des poudres de  
25 silicium. Un plateau supérieur 20 recouvre les poudres 15. L'ensemble est placé dans une enceinte de traitement et la couche de poudres semiconductrices 15 est compactée par application d'une pression P. Pendant la compaction, est effectué un traitement thermique à une température T. Il s'ensuit un  
30 frittage des poudres qui, dans le procédé selon la présente invention, est réalisé par compression à chaud des poudres, contrairement au procédé antérieur dans lequel les étapes de compression et de traitement thermique étaient dissociées.

Les premiers essais ont été menés avec des pressions  
35 comprises entre 10 MPa et 30 MPa (100 et 300 bars). Les tempé-



ratures ont été comprises entre 950°C et 1350°C. Les poudres utilisées ont été soit des poudres de silicium pur, soit des poudres de silicium mêlées à des poudres d'autres éléments de la colonne IV du tableau de Mendeliev, soit des poudres de  
 5 silicium mêlées à des poudres de matériaux non semiconducteurs, comme la silice SiO<sub>2</sub>. La granulométrie des poudres utilisées a été comprise entre 20 nanomètres et 700 micromètres. Les résultats obtenus sont spectaculaires. Les objets de la présente invention ont été atteints et des matériaux utilisables dans le  
 10 domaine photovoltaïque ont été obtenus.

La surface du matériau obtenu reproduit fidèlement la surface des plateaux 10 et 20 et il est possible de contrôler aisément l'état de surface du matériau obtenu. Avec des plateaux plans et lisses, la surface, analysée par microscopie électro-  
 15 nique, se présente comme un plan uni à très faible rugosité. Malgré les pressions relativement faibles mises en oeuvre, des porosités inférieures à 5% ont été obtenues. Les caractéristiques électriques et physiques des matériaux obtenus permettent une utilisation photovoltaïque.

20 Un autre avantage du procédé selon la présente invention concerne la durée du procédé. En effet, le temps de traitement dans le procédé selon la présente invention est très faible. Par exemple, des traitements de l'ordre de la demi-heure  
 suffisent pour obtenir des matériaux convenables, d'où une  
 25 économie de temps, d'énergie et de coût.

Dans un exemple pratique, des poudres d'une taille de 20 nanomètres, frittées pendant une demi-heure par compression à chaud sous une pression de 120 bars (12 MPa) à une température de 1325°C, fournissent un matériau de porosité voisine de 4%.  
 30 Ces mêmes poudres, compactées à froid avec une pression de 8000 bars puis chauffées pendant de 2 à 8 heures à 1100°C, fournissent un matériau inutilisable présentant une porosité comprise entre 40 et 50%. Il faut noter que la valeur de porosité, environ 4%, obtenue par le procédé selon la présente invention  
 35 est surprenante. En effet, on sait que des poudres aussi fines

s'agglomèrent mal par frittage. Il se forme des ponts entre les grains qui rendent le matériau obtenu peu compact.

On notera que le frittage de poudres de silicium n'est pas comparable au frittage des céramiques ou des métaux. Dans le frittage des céramiques ou des métaux, le principal but recherché est une grande résistance mécanique. Par exemple, les grains que l'on cherche à obtenir par frittage sont les grains les plus petits possibles, car ils produisent les matériaux les plus solides. Les céramiques ou métaux frittés sont épais, et il n'est pas besoin de prendre en compte les propriétés électriques ou électroniques du matériau.

Pour obtenir des matériaux semiconducteurs convenables, il faut des plaquettes d'épaisseur très faible, adaptée à la profondeur de pénétration des photons. On gagne d'ailleurs à avoir des épaisseurs se rapprochant le plus possible de la profondeur de diffusion des porteurs, qui est de 10 à 100 micromètres pour le matériau envisagé. Pour avoir une mobilité et une longueur de diffusion suffisamment grandes, il faut d'une part que la porosité soit faible, et d'autre part que les grains résultant du frittage soient les plus gros possibles, afin que les frontières entre grains ne soient pas un obstacle au déplacement des porteurs. En outre, le frittage de poudres de silicium est beaucoup plus délicat que le frittage de métaux ou de céramiques, à cause de problèmes d'oxydation ou de pollution du silicium.

On va maintenant donner des exemples de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention.

Les plateaux inférieur et supérieur sont des plateaux mécaniques suffisamment robustes pour permettre la compression. Ils doivent être compatibles avec la nature des poudres semiconductrices utilisées pour ne pas y introduire des impuretés. Par exemple, il peut s'agir de plateaux en graphite.

Les poudres de la couche 15 sont par exemple des poudres de silicium pur ou de silicium enrichi en éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleïev, comme le carbone, le ger-

manium, l'étain, ou leurs alliages. On peut aussi utiliser des poudres d'autres semiconducteurs, et réaliser par frittage des matériaux en germanium, en arséniure de gallium AsGa, etc.

Les poudres utilisées peuvent être de taille nano-  
5 métrique, micrométrique, voire millimétrique. De préférence, la taille des poudres est inférieure à l'épaisseur du matériau que l'on souhaite obtenir. Cependant, elle peut être aussi légèrement supérieure, les poudres pouvant être écrasées au cours du frittage et devenant plastique à certaines températures. On peut  
10 aussi faire un mélange de poudres de diverses granulométries pour réaliser le lit de poudres 15, afin notamment de contrôler de manière commode et efficace la porosité du matériau obtenu.

Les poudres utilisées peuvent être des résidus de sciage de lingots semiconducteurs mono ou polycristallins. On  
15 peut aussi utiliser des poudres très fines résultant de sous-produits des réacteurs de décomposition des gaz silane ou trichlorosilane. Ces poudres, typiquement de l'ordre de 20 nanomètres, n'ont actuellement aucune utilisation industrielle. Elles sont très bon marché et leur utilisation rend le procédé  
20 selon la présente invention encore plus économique.

On peut procéder de diverses manières pour réaliser le lit de poudres 15. Par exemple, on peut placer un ou plusieurs  
~~tas de poudres en divers endroits du plateau 10 et égaliser à~~  
l'épaisseur voulue à l'aide d'un racleur. Le lit de poudres 15  
25 peut aussi être réalisé par aérosol. Dans ce cas, un gaz contenant des particules solides en suspension est envoyé dans l'enceinte de traitement. Les particules se déposent sur le plateau 10 et forment le lit de poudres 15. Aussi, il est possible d'utiliser des masques pour placer les poudres à des  
30 endroits particuliers de la couche 15.

On notera que les conditions de mise en oeuvre du procédé (pression, température, nature et granulométrie des poudres, durée de traitement) permettent de contrôler les caractéristiques des matériaux obtenus et de les ajuster de manière  
35 souhaitée.

On notera aussi qu'au lieu de fritter les poudres à sec, on peut les fritter en phase liquide. Une façon d'obtenir ceci est d'utiliser un mélange de poudres de silicium et de poudres de germanium, et d'effectuer l'étape de compression à chaud à une température comprise entre la température de fusion du germanium (937°C) et celle du silicium (1410°C). Le germanium fond et facilite le transport d'atomes de silicium d'un grain de silicium à un autre, lors de leur agglomération. En outre, le germanium se répand dans les pores et en bouche certains. Le même résultat peut être obtenu avec de l'étain. On peut obtenir aussi un frittage en phase liquide en mélangeant des poudres de matériaux non semiconducteurs aux poudres de silicium. Par exemple, les poudres de silice deviennent molles et pâteuses à partir d'environ 1100°C et peuvent aussi être utilisées comme agent fondant pour fritter des poudres de silicium. De manière générale, la phase liquide peut être évacuée partiellement ou en partie pendant ou après le frittage par un recuit à haute température, par exemple supérieure à 1200°C dans le cas du germanium.

Bien entendu, dans le procédé selon la présente invention, plusieurs étapes de compression à chaud peuvent avoir lieu. La pression et/ou la température peuvent varier au cours de l'étape ou des étapes de compression à chaud. Par exemple, la pression peut être exercée pendant une durée plus courte que le traitement thermique. Aussi, la pression peut être appliquée de manière intermittente au cours du traitement thermique.

On notera aussi qu'on peut réaliser un empilement de plusieurs plateaux mécaniques emprisonnant plusieurs lits de poudres semiconductrices, afin de fabriquer un grand nombre de matériaux en même temps.

La figure 3 représente un matériau 25 obtenu par le procédé de la figure 2. Le matériau 25 se présente sous la forme d'une plaquette fine, d'épaisseur typiquement comprise entre 100 et 1000  $\mu\text{m}$ . Si besoin est, on peut avoir des épaisseurs plus importantes, 2000  $\mu\text{m}$  par exemple, ou plus faibles, comme 50  $\mu\text{m}$ .

Le matériau 25 est robuste mécaniquement, peu poreux, et son état de surface est parfaitement lisse. Les dimensions du matériau 25 peuvent être assez grandes.

La figure 4 représente une structure 26 selon la présente invention. La structure 26 comprend un support mécanique 27, comme une céramique isolante ou conductrice, du graphite, du verre, un métal ou un alliage, sur lequel est fixé un matériau semiconducteur 28. La structure 26 est très robuste et peut être obtenue de plusieurs manières. Par exemple, on peut d'abord réaliser le matériau 25 de la figure 3 et le fixer d'une manière quelconque, par exemple par collage, sur le support 27. On peut aussi de manière avantageuse, pour former le support 27, utiliser un des deux plateaux 10 ou 20 de nature telle que le matériau semiconducteur y adhère lors du frittage des poudres de la couche 15. Un tel plateau est par exemple composé de carbure de silicium SiC, de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de verres de silice enrichis ou non en bore, phosphore, azote, etc. On obtient ainsi la structure 26 directement par le procédé de la figure 2. L'épaisseur de la structure 26 peut être quelconque. Le support 27 peut avoir une épaisseur assez faible, par exemple de un à quelques millimètres, ou assez importante, par exemple de un à quelques centimètres. La structure 26 sera préférée par exemple dans le cas de matériaux semiconducteurs 28 de faible épaisseur, par exemple 50 micromètres, ou lorsque l'on souhaite réaliser des plaques semiconductrices de très grande dimension.

Le matériau 25 et la structure 26, très bon marché, peuvent servir de base pour réaliser des cellules photovoltaïques, par application de procédés classiques de dopage, métallisation, etc.. Cependant, le domaine photovoltaïque n'est pas la seule application possible du matériau 25 ou de la structure 26.

Par exemple, le matériau 25 ou le matériau 28 de la structure 26 peuvent servir de support à des couches semiconductrices déposées par la suite, qui sont alors les couches actives, les matériaux 25 ou 28 ne servant que de support. Cette

application est particulièrement avantageuse. En effet, les matériaux 25 et 28 sont compatibles avec les couches déposées, et possèdent notamment le même coefficient de dilatation. Lors du dépôt des couches actives, par exemple en phase vapeur, la température élevée ne pose alors aucun problème de différence de dilatation entre couches déposées et plateau.

Par exemple, le matériau 25 ou la structure 26 peuvent constituer des plaquettes servant à des composants pour caméras CCD ou écrans plats, ces composants pouvant comporter des transistors en couches minces.

On va maintenant décrire quelques possibilités offertes par le procédé selon la présente invention, concernant la texturation des matériaux, leur dopage et la réalisation de matériaux semiconducteurs "composites".

La figure 5a illustre un procédé selon la présente invention dans lequel une couche de poudres semiconductrices 30 est placée entre un plateau inférieur 32 de surface plane et un plateau supérieur 34 dont la surface inférieure présente des indentations 35. Les indentations 35 peuvent avoir une taille de l'ordre du cinquième de l'épaisseur de la couche 30. Lors de la ou des étapes de compression à chaud, la surface inférieure du plateau 34 imprime le dessin des indentations 35 dans la couche 30. Le matériau obtenu par frittage de la couche 30 conserve de manière fidèle, à sa surface, le motif transmis par le plateau 34. La texture de la surface du matériau est ainsi parfaitement contrôlée et l'on peut par exemple l'adapter à une meilleure absorption de la lumière.

La figure 5b illustre un autre exemple de texture pouvant être obtenue à la surface d'un matériau selon la présente invention. Un plateau inférieur 40 présente des nervures parallélipipédiques parallèles 42. Un lit de poudres semiconductrices 44 est placé sur le plateau 40 et surmonté d'un plateau supérieur 46 de surface plane. Après mise en oeuvre du procédé selon la présente invention, le matériau obtenu présente à sa surface des dépressions parallèles correspondant aux

nervures du plateau 40. Comme on le verra ci-après, ces dépressions peuvent être remplies par un autre matériau.

On va maintenant décrire, à travers quelques exemples, et en relation avec les figures 6, 7, 8A à 8C, diverses manières  
5 de doper le matériau selon la présente invention.

Tout d'abord, dans le procédé de la présente invention, il est possible d'utiliser des poudres de matériaux semi-conducteurs préalablement dopées. Le frittage de ces poudres fournit un matériau dopé. Le dopage obtenu peut être homogène,  
10 lorsque des poudres d'un type de dopage particulier, N ou P, sont réparties de manière uniforme entre les plateaux de compression. On peut aussi, en répartissant de manière adéquate des poudres de type N ou P plus ou moins dopées, former, au sein du matériau, des zones distinctes présentant un dopage de type  
15 et de concentration différentes.

On peut aussi obtenir un matériau dopé en frittant un lit de poudres semiconductrices non dopées auxquelles sont mélangées des dopants ou impuretés sous forme de poudres, comme du bore, du phosphore, de l'antimoine, de l'arsenic, du gallium,  
20 de l'aluminium, etc.

Un dopage homogène du matériau peut aussi être obtenu à l'aide de poudres non dopées et en faisant circuler un gaz porteur d'éléments dopants lors de la mise en oeuvre du procédé  
~~selon la présente invention. En effet, au début de l'étape de~~  
25 compression à chaud, la porosité du lit de poudres est très importante, par exemple de l'ordre de 50%. La porosité est dite ouverte, c'est-à-dire qu'il existe au sein du lit de poudres ou du matériau en formation des canaux de circulation interconnectés et débouchant sur l'extérieur. Si un gaz dopant  
30 circule alors, le gaz dopant se répand dans l'ensemble du matériau et le dope de façon uniforme.

La figure 6 illustre l'obtention directe d'une jonction PN lors de la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention. Sur un plateau 50, est placé un lit de poudres 52  
35 dopées de type P. Sur le lit de poudres 52, est placé un plateau

54. Le plateau 54 est réalisé de façon à présenter à sa surface inférieure, mise en contact avec le lit de poudres 52, une couche 56 de dopants de type N. Lors de l'étape de compression à chaud, les dopants de la couche 56 diffusent dans une partie  
5 adjacente 58 du matériau, délimitée par un pointillé. Une jonction PN de grande taille, typique des jonctions utilisées dans le domaine photovoltaïque, est ainsi réalisée.

On notera que la couche 56 du plateau 54 peut être discontinue, afin de créer des zones de type N à la surface du  
10 matériau. Aussi, des jonctions PN peuvent être réalisées en surface du matériau en prévoyant un plateau 54 comportant à sa surface des zones avec des dopants de type N et des zones avec des dopants de type P.

La figure 7 illustre une autre façon de doper le  
15 matériau au cours de son élaboration. Un plateau inférieur 60 comprend un conduit 62 débouchant sur l'extérieur. Le conduit 62 comporte en outre des ouvertures 64 situées à la surface supérieure du plateau 60. Un lit de poudres 65 est placé sur le plateau 60 pour former le matériau semiconducteur. Au-dessus,  
20 est placé un plateau 66 comportant des conduits 68 et 70 débouchant sur l'extérieur et à la surface inférieure du plateau 66. Les conduits 68 relient chacun l'extérieur du plateau à une ouverture particulière de la surface inférieure du plateau 66. Le conduit 70 relie l'extérieur du plateau 66 à plusieurs  
25 ouvertures situées sur la surface inférieure du plateau 66.

Lors de l'étape de compression à chaud, un gaz dopant, par exemple de type P, est envoyé dans le conduit 62. Ce gaz, du fait du grand nombre de porosités ouvertes existant au début de la formation du matériau, provoque, au regard des ouvertures 64,  
30 le dopage de zones 74 délimitées en pointillés. Selon les conditions de l'envoi du gaz, les différentes zones dopées 74 peuvent se rejoindre. Aussi, comme les porosités ouvertes se ferment au cours de l'étape de compression à chaud, il est possible de réaliser des dopages localisés selon le moment  
35 d'action du gaz au cours du procédé. Des gaz dopants sont aussi



envoyés dans les conduits 68 et 70 pour former respectivement des zones dopées 76 et 78. Comme il est possible de modifier de façon séparée les conditions d'envoi des gaz dans chacun des conduits 68 et le conduit 70, on peut obtenir une taille, un type et une concentration de dopage, différents pour chacune des zones 76 et 78. Par conditions d'envoi des gaz, on entend notamment leur nature, leur débit ou leur pression, leur temps d'action, le moment où ils agissent, etc.

On va maintenant décrire, en relation avec les figures 8A à 8C, une autre façon de doper le matériau obtenu avec le procédé selon la présente invention.

La figure 8A représente schématiquement une vue partiellement en coupe et en perspective d'un matériau 80 de type P obtenu par frittage de poudres selon le procédé de la présente invention. Le matériau 80 présente des dépressions 82 et 84 qui ont été obtenues à l'aide d'un plateau présentant des éléments en saillie de forme correspondante, d'un type similaire à ceux du plateau 40 de la figure 5b. La largeur des dépressions 82 et 84 peut être aussi faible que 1  $\mu$ m. Les bords des dépressions 82 et 84 sont bien délimités. La dépression 82 est en forme de méandre et la dépression 84 est rectiligne. Les dépressions 82 et 84 sont ensuite remplies chacune de poudres semiconductrices présentant un dopage de type et de concentration souhaités.

En figure 8B, le matériau 80 présente des zones 86 fortement dopées de type N ( $N^+$ ) et une zone 88 fortement dopée de type P ( $P^+$ ). Ces zones ont été obtenues en remplissant la dépression 82 de poudres de type N, et la dépression 84 de poudres de type P, puis en frittant ces poudres. Pour ce faire, on peut faire subir au matériau une nouvelle étape de compression à chaud selon le procédé de la présente invention. On peut aussi, car cela suffit en pratique, soumettre le matériau à une simple étape de traitement thermique sans compression.

La figure 8C représente une vue de dessus d'un matériau semiconducteur 90 selon la présente invention, dans

lequel des zones 92 fortement dopées de type N et des zones 94 fortement dopées de type P ont été obtenues selon le procédé décrit en relation avec les figures 8A et 8B. Les zones 92 et 94 sont inter-digitées. La face qui comporte les zones 92 et 94 est destinée à être la face non exposée à la lumière. Cela rend inutile la réalisation d'un peigne collecteur comme la peigne 5 de la figure 1 et augmente de manière correspondante la surface éclairée de la photopile.

On notera que les matériaux comportant des jonctions PN décrits ci-dessus sont des composants très proches du produit fini que représente une photopile. Le procédé selon la présente invention permet de se rapprocher encore plus du produit fini.

D'une part, lorsque la jonction PN est dans l'épaisseur du matériau, comme en figure 6, il est possible de placer un lit de poudres d'aluminium à la base du lit de poudres semiconductrices lors de la fabrication du matériau. Le matériau obtenu après frittage comprend ainsi la couche conductrice inférieure, qui n'a plus besoin d'être déposée par la suite. Une zone fortement dopée de type P, comme la zone 3c de la figure 1, se trouve produite naturellement au contact entre le matériau de type P et l'aluminium. On peut aussi placer une fine couche de poudres fortement dopées de type P, par exemple de un à quelques micromètres, sur la couche de poudres d'aluminium lors de la fabrication du matériau. Le peigne collecteur supérieur peut être aussi réalisé lors de l'élaboration du matériau, en plaçant des poudres adéquates, comme d'aluminium, aux endroits appropriés. On peut aussi, pour la transmission du courant, placer des poudres de céramique conductrice transparente sur toute la surface du matériau exposée à la lumière.

D'autre part, lorsque la jonction PN est en surface comme en figure 8C, on peut déposer des poudres conductrices sur les poudres destinées à former les zones dopées (surface non éclairée du matériau) avant leur traitement thermique. Le matériau obtenu comporte ainsi deux zones conductrices inter-

digitées, qui forment des collecteurs particulièrement efficaces des porteurs créés par effet photoélectrique.

On va maintenant décrire un autre avantage du procédé selon la présente invention, dans lequel le procédé est mis en oeuvre avec des poudres semiconductrices de nature différente. Les poudres utilisées peuvent appartenir à tout élément de la colonne IV du tableau de Mendeleïev, et/ou à leurs alliages.

La figure 9 représente schématiquement une vue de dessus d'un matériau 100 selon la présente invention. Le matériau 100 a été obtenu par application du procédé selon la présente invention à un lit de poudres comprenant des poudres d'étain Sn, de germanium Ge, de silicium Si et de carbone C. Une zone 102 formée d'étain longe le bord 104 du matériau 100. La zone 102 résulte du frittage de poudres d'étain placées le long du bord latéral 104. Le contour irrégulier de la zone 102 s'explique notamment par le fait que l'étain fond aux températures utilisées dans le procédé et a tendance à se répandre dans les porosités ouvertes du matériau. Le matériau 100 comporte aussi des îlots 106 de germanium Ge, résultant du frittage de poudres de germanium. De même, les poudres de silicium donnent naissance à des îlots 108 de silicium et les poudres de carbone, qui, dans l'exemple représenté ont été déposés plutôt vers le bord 112 du matériau, donnent naissance à des îlots de carbone C.

En outre, le matériau 100 comporte des îlots 114 d'alliage  $\text{SiGe}$ , des îlots 116 de  $\text{Si}_x\text{Ge}$ , des îlots 118 de  $\text{Si}_y\text{C}$ . Le matériau peut comporter aussi des îlots de  $\text{Ge}_x\text{C}$  et de  $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{C}$ . Ces alliages naissent au contact des grains de différente nature lors du traitement thermique, les divers grains s'agglomérant par frittage. Si cela est souhaité, on peut limiter la formation de ces alliages en plaçant les poudres de nature différente de façon à ce qu'elles ne se mélangent pas trop. On peut aussi disposer des poudres d'alliages divers dans le lit de poudres à fritter, pour augmenter la proportion des alliages. En outre, les poudres utilisées ou les matériaux

obtenus peuvent être dopés comme cela est décrit en relation avec les figures 6 à 8C.

On notera qu'avec les procédés classiques de fabrication de matériaux semiconducteurs, comme les procédés utilisant des bains fondus, seuls des alliages homogènes peuvent être obtenus et un matériau "composite" comme le matériau 100 ne peut être obtenu.

Le matériau 100 est particulièrement avantageux dans des applications photovoltaïques.

En effet, la longueur d'onde des radiations absorbées par un élément semiconducteur dépend de la valeur de la bande interdite de cet élément. Ainsi, le silicium, dont la bande interdite vaut 1,1 eV, est naturellement optimisé pour la lumière visible. Les radiations infrarouges ne sont pratiquement pas absorbées par le silicium. Les radiations ultraviolettes, elles, sont absorbées rapidement par le silicium, mais l'excès d'énergie représenté par la différence entre l'énergie du rayonnement et la valeur de la bande interdite est perdu. Le germanium, dont la bande interdite vaut 0,7 eV, est particulièrement bien adapté pour absorber la lumière infrarouge. Un alliage de type  $\text{Si}_x\text{Ge}$  a une bande interdite comprise entre la bande interdite du silicium et celle du germanium. Un alliage de type  $\text{Si}_x\text{C}$  a une bande interdite très supérieure à celle du silicium. Un alliage de ce type répond particulièrement bien aux radiations bleues et ultraviolettes.

Il en résulte que le matériau 100, à bande interdite localement variable, peut utiliser au mieux les radiations dans une application photovoltaïque. Par exemple, le matériau 100 peut pratiquement répondre à l'intégralité du spectre solaire, ce qui n'est pas le cas pour une photopile classique en silicium.

La figure 10 représente schématiquement un lit de poudres 120 destiné à l'élaboration d'un matériau selon la présente invention. Le lit de poudres 120 comprend une couche inférieure 122 de poudres d'étain, suivie d'une couche 124 de

poudres de germanium, suivie d'une couche 126 de poudres de silicium, le tout étant surmonté d'une couche 128 de poudres d'un alliage  $\text{Si}_x\text{C}$  de carbone et de silicium. Les couches de poudres 122, 124, 126 et 128 sont disposées par ordre croissant  
5 de bande interdite.

Après frittage, le matériau semiconducteur obtenu comporte ainsi plusieurs couches superposées de matériaux de bandes interdites différentes. Dans une application photo-  
voltaïque, la face du matériau qui comporte la couche de bande  
10 interdite la plus grande,  $\text{Si}_x\text{C}$ , est exposée à la lumière. La couche d'alliage  $\text{Si}_x\text{C}$  absorbe le rayonnement ultraviolet et alentour et laisse passer les radiations visibles et infrarouges. La couche de silicium absorbe la lumière visible et est pratiquement transparente aux radiations infrarouges, qui sont  
15 absorbées par la couche de germanium. Divers alliages créés au cours du frittage aident à l'absorption du rayonnement. La couche d'étain, enterrée, sert principalement à collecter les porteurs nés de l'effet photovoltaïque. Comme précédemment, une  
jonction PN peut être réalisée par un dopage approprié.

20 Par rapport au matériau de la figure 9, le matériau obtenu par le lit de poudres de la figure 10 est avantageux en ce que les radiations traversent successivement des couches de bande interdite décroissante. Cela permet une absorption plus  
complète du rayonnement.

25 Bien entendu, la présente invention est susceptible de diverses variantes et modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

En particulier, les plateaux utilisés pour comprimer le lit de poudres ne sont pas nécessairement plans et peuvent  
30 être de forme quelconque.

La figure 11 représente ainsi un matériau semi-conducteur 130 en forme de tuile pouvant s'intégrer à la structure d'un toit. Le matériau 130, ci-après appelé tuile, comporte une extrémité 131 non plane permettant de recouvrir la tuile  
35 suivante 130' et de s'y connecter. La tuile 130 est obtenue par

frittage d'un lit de poudres semiconductrices à l'aide de plateaux de forme correspondante. Le lit de poudres a été réalisé de façon à créer successivement une fine couche 132 fortement dopée de type N ( $N^+$ ), une couche 134 dopée de type N, 5 suivie d'une couche 136 dopée de type P. A l'extrémité opposée à l'extrémité 131 se trouve une zone peu étendue 138 fortement dopée de type P ( $P^+$ ). La tuile 130 est connectée à la tuile 130' par un moyen de fixation conducteur quelconque 140, comme une soudure ou un fil souple, reliant la couche  $N^+$  d'une tuile à la zone  $P^+$  de la 10 tuile suivante. Les photopiles représentées par les tuiles 130 et 130' sont ainsi connectées en série. Divers autres groupements d'un ensemble de tuiles, en série et/ou en parallèle, permettent d'obtenir les caractéristiques souhaitées d'une installation.

On notera aussi que les matériaux selon la présente 15 invention ne sont pas limités aux matériaux obtenus par le procédé selon la présente invention. En effet, tout matériau semiconducteur obtenu par frittage de poudres et de porosité inférieure à 10% fait partie du domaine de la présente invention, quel que soit son mode d'obtention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'un matériau semiconducteur (25, 90, 100, 130) à partir de poudres, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de compression desdites poudres à une température supérieure à 900°C, et à une température et une pression telles que la porosité du matériau soit inférieure à 10%.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les poudres comprennent des poudres de granulométrie inférieure à un micromètre.

10 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les poudres comprennent des poudres d'un ou de plusieurs éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleïev et/ou de leurs alliages.

15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'une étape de dopage a lieu au cours de l'étape de compression à chaud.

20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape de compression à chaud est précédée d'une étape consistant à placer des poudres sur un plateau (10), la nature des poudres étant différente selon leur emplacement.

---

25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, lors de l'étape de compression à chaud, lesdites poudres sont pressées entre des plateaux (10, 20) dont la surface est propre à texturer la surface du matériau.

7. Matériau semiconducteur (25, 90, 100, 130) obtenu par frittage de poudres, caractérisé en ce que sa porosité est inférieure à 10%.

30 8. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comporte au moins deux zones distinctes (102, 106, 108, 110, 114, 116, 118) formées de constituants distincts appartenant au groupe constitué par les éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleïev et/ou leurs alliages.

9. Matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdites zones sont superposées.

10. Structure semiconductrice (26) ou cellule photovoltaïque comportant un matériau selon une des revendications 7 à 9, ou fabriquée par un procédé comprenant le procédé selon l'une des revendications 1 à 6.



1/5

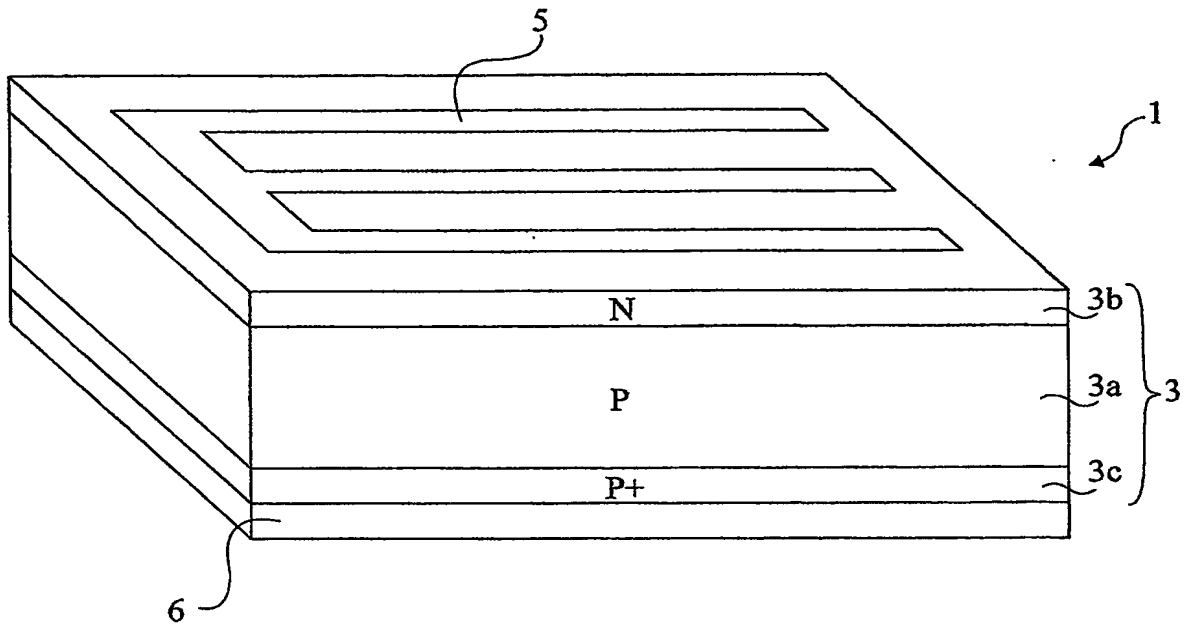


Fig 1

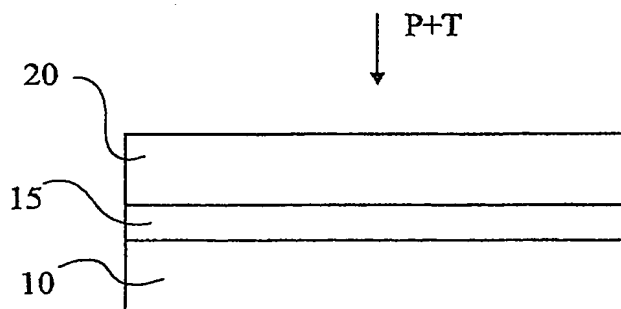


Fig 2



Fig 3

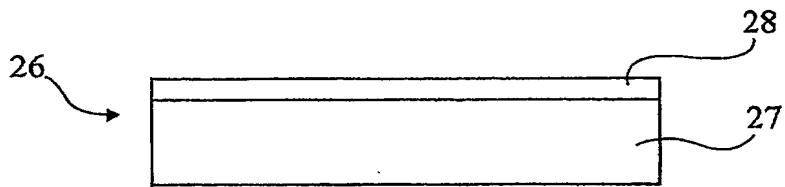


Fig 4

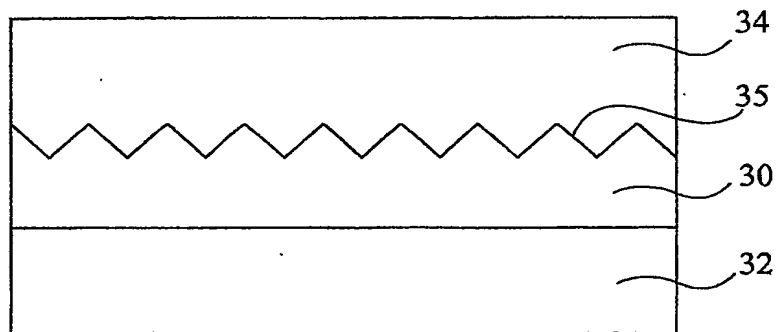


Fig 5a

3/5

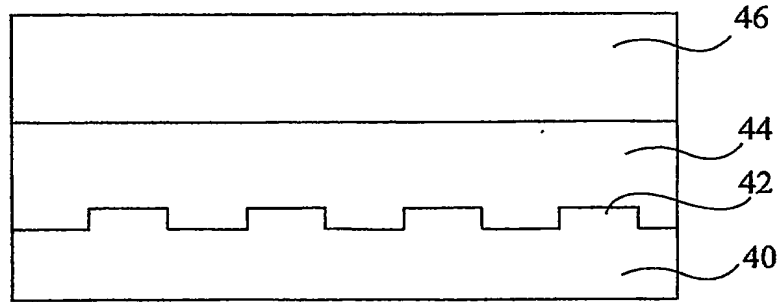


Fig 5b

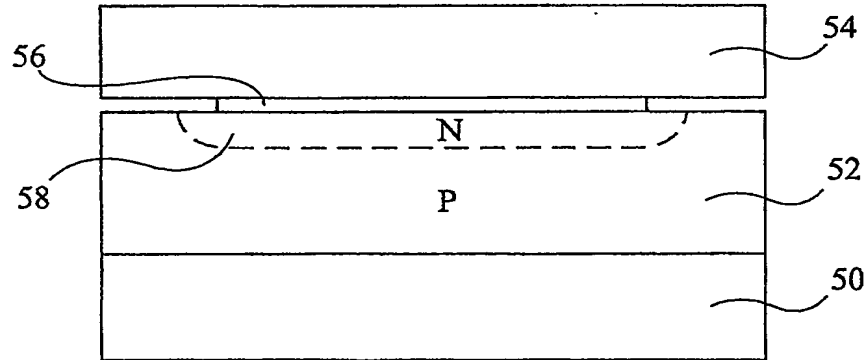


Fig 6

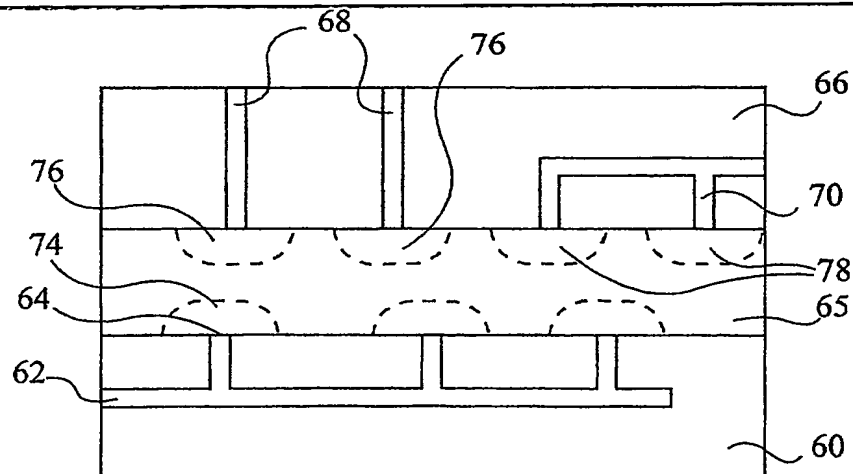


Fig 7

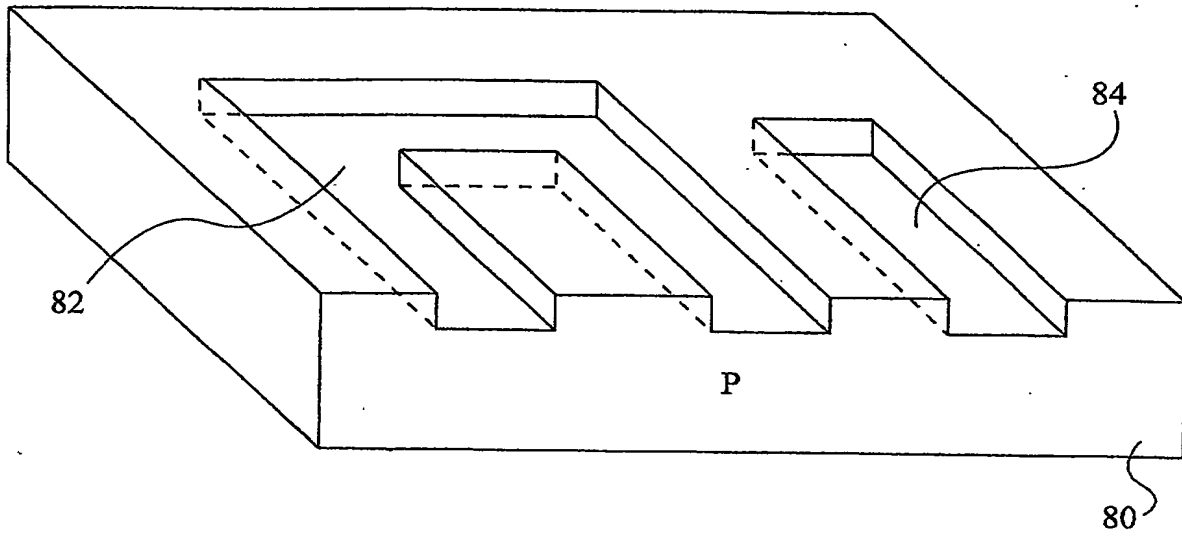


Fig 8A

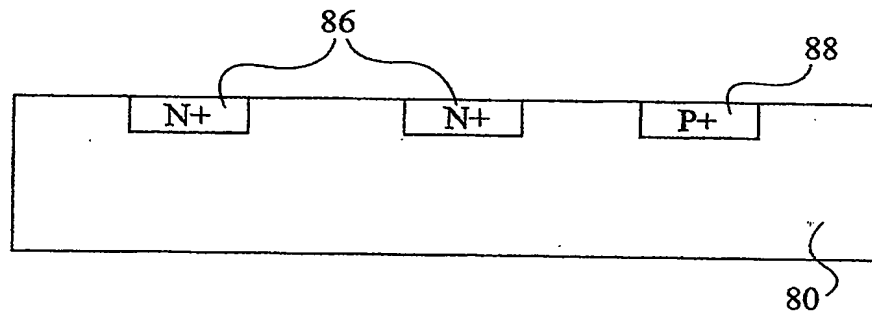


Fig 8B

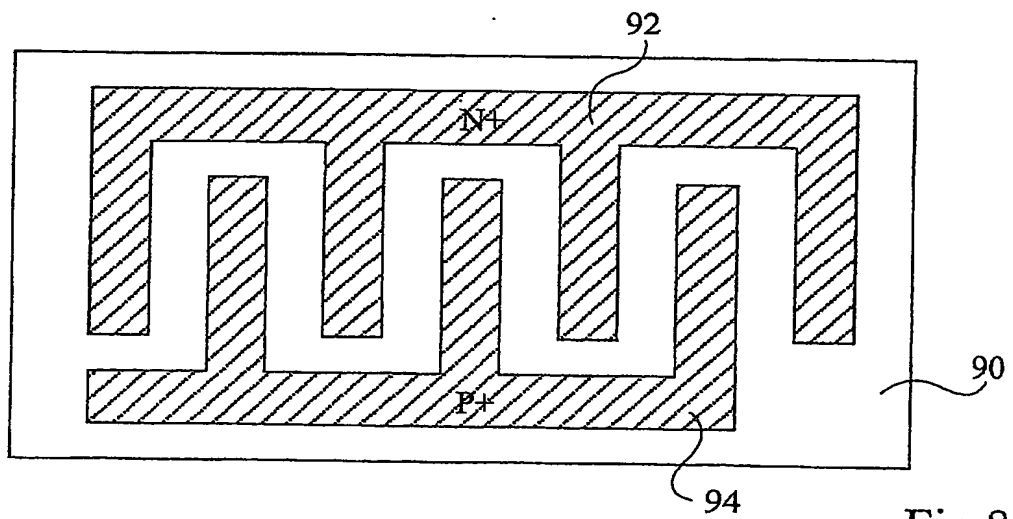
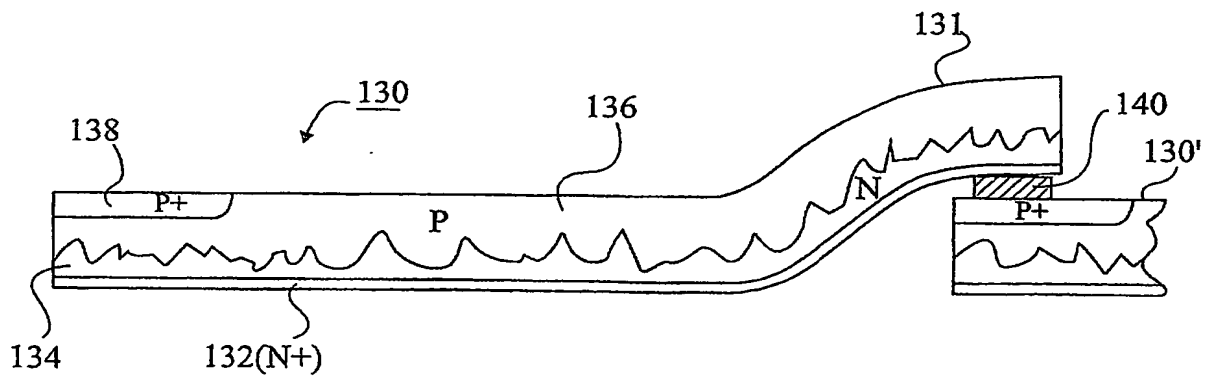
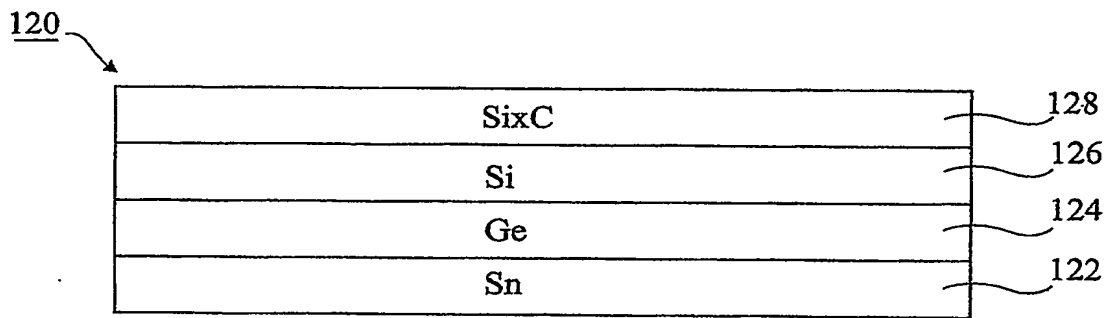
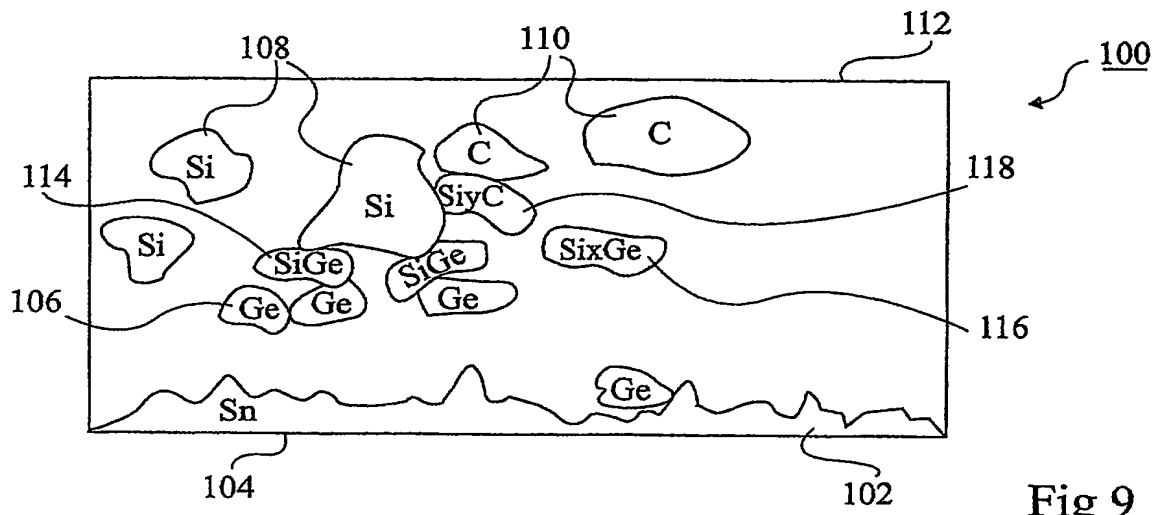


Fig 8C

5/5





DÉPARTEMENT DES BREVETS  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75600 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION,  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

**cerfa**  
N° 55 -132

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) PAGE N°1/ 1**  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

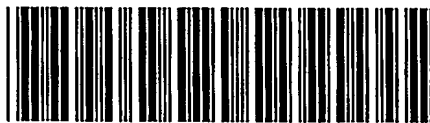
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B5957	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0304676	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
MATÉRIAU SEMICONDUCTEUR OBTENU PAR FRITTAGE			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE			
DESIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite "Page N°1/1" S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Prénoms & Nom		Alain <u>Straboni</u>	
ADRESSE	Rue	6, Rue Marcel Pagnol	
	Code postal et ville	86180	BUXEROLLES, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Prénoms & Nom			
ADRESSE	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Prénoms & Nom			
ADRESSE	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE (S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Michel de Beaumont Mandataire n° 92-1016 Le 14 avril 2003			



---

**PCT/FR2004/050151**



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**